Argustinski-Dolgorukoff (P. M.) The Kjeldahl-Wilfarth process (Abstr. L. 89, i. 348) [in Russian], 8vo. St. P., 1888

Серія диссертацій, защищавшихся въ ИМПЕРАТОРСКОЙ Военно-Медицинской Академіи за 1887—1888 учебный годъ.

№ 66.

(12)

О СПОСОБѢ KJELDAHL-WILFARTH'A

ОПРЕДѢЛЕНІЯ АЗОТА

ВЪ

ОРГАНИЧЕСКИХЪ СОЕДИНЕНІЯХЪ.

ДИССЕРТАЦІЯ

НА СТЕПЕНЬ ДОКТОРА МЕДИЦИНЫ

П. М. АРГУТИНСКАГО-ДОЛГОРУКОВА.

ROYAL COLLEGE OF PHYSICIANS OF ENGLAND
25 NOV 92

Цензорами, по порученію Конференціи, были профессора: В. А. Манассеинъ, А. П. Діанинъ и Н. В. Соколовъ.

No. 66. — Dr. Argutinski-Dolgorukoff: The Kjeldahl-Wilfarth Process for the Estimation of Nitrogen in Organic Combinations. A number of quotations, chiefly from German chemists, are given.

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.
Типографія Тренке и Фюсно, Максимиліановскій переулокъ, № 15.
1888.

Серія диссертацій, защищавшихся въ ИМПЕРАТОРСКОЙ Военно-Медицинской Академіи за 1887—1888 учебный годъ.

№ 66.

О СПОСОБѢ KJELDAHL-WILFARTH'A

ОПРЕДѢЛЕНІЯ АЗОТА

ВЪ

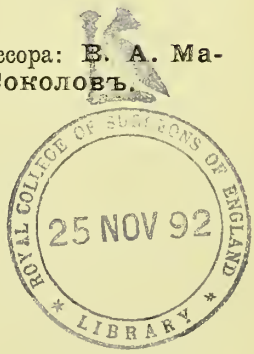
ОРГАНИЧЕСКИХЪ СОЕДИНЕНІЯХЪ.

ДИССЕРТАЦІЯ

НА СТЕПЕНЬ ДОКТОРА МЕДИЦИНЫ

П. М. АРГУТИНСКАГО-ДОЛГОРУКОВА.

Цензорами, по порученію Конференціи, были профессора: В. А. Манассеинъ, А. П. Діанинъ и Н. В. Соколовъ.



С.-ПЕТЕРБУРГЪ.
Типографія Тренке и Фюсно, Максимиліановскій переулокъ, № 15.
1888.

Докторскую диссертацію лекаря Аргутинскаго-Долгорукова подъ заглавіемъ „О способѣ Kjeldahl-Wilfarth'а опредѣленія азота въ органическихъ соединеніяхъ", печатать дозволяется съ тѣмъ, чтобы по отпечатаніи оной было представлено въ Конференцію Императорской Военно-Медицинской академіи 500 экземпляровъ ея. С.-Петербургъ, апрѣля 16 дня, 1888 г.

Ученый Секретарь *В. Пашутинъ*.

Приступивъ къ изученію азотистаго обмѣна при лихорадочныхъ заболѣваніяхъ у дѣтей, я прежде всего остановился на методѣ изслѣдованія. Изъ всѣхъ способовъ опредѣленія азота способъ Kjeldahl'я представляется въ настоящее время не только однимъ изъ наиболѣе точныхъ, но и наиболѣе простымъ. Однако, какъ показываютъ многочисленныя измѣненія его, способъ этотъ въ своемъ первоначальномъ видѣ не вполнѣ удовлетворяетъ практическимъ требованіямъ. Ознакомленіе съ литературой вопроса показало мнѣ, что, несмотря на многочисленныя предложенныя измѣненія способа Kjeldahl'я, нѣтъ еще ни одного общепризнаннаго, детальнаго, практически вполнѣ удовлетворяющаго клиническимъ цѣлямъ.

Желая воспользоваться наиболѣе существенными улучшеніями способа Kjeldahl'я, я былъ поставленъ въ необходимость заняться разработкою хода анализа съ такою подробностію, какая нужна для практическихъ лабораторныхъ изслѣдованій. Работа вскорѣ убѣдила меня, что нѣкоторыя изъ предложенныхъ измѣненій самаго способа Kjeldahl'я имѣютъ существенныя преимущества предъ сочетаніемъ его съ азотометрическимъ способомъ. Это заставило меня особенно внимательно отнестись къ моей задачѣ, которая, сверхъ ожиданія, потребовала столько времени и труда, что разрослась въ небольшое изслѣдованіе и такимъ образомъ послужила темой диссертаціи.

Изслѣдованіе это, предпринятое въ началѣ лѣта прошлаго года, было окончено уже къ концу 1887 г.; вотъ почему я не могъ воспользоваться позднѣйшими литературными указаніями. Считаю пріятнымъ долгомъ принести мою искреннюю сердечную благодарность глубокоуважаемому Павлу Александ-

ровичу Лачинову, Профессору Химіи въ Лѣсномъ Институтѣ, въ лабораторіи котораго сдѣлана эта работа.

Какъ извѣстно, Kjeldahl для изысканія новаго способа опредѣленія азота въ органическихъ соединеніяхъ воспользовался своимъ интереснымъ наблюденіемъ, что при высокой температурѣ и продолжительномъ дѣйствіи сѣрная кислота переводитъ въ большемъ или меньшемъ количествѣ азотъ органическихъ веществъ въ амміакъ. Онъ указываетъ въ опубликованномъ въ 1883 г. трудѣ (21), что бѣлки и тѣла жирнаго ряда уже при одномъ нагрѣваніи съ сѣрной кислотой отдаютъ отъ 90 до 95% своего азота въ видѣ амміака, соединенія же ароматическія, какъ тѣ, въ которыхъ азотъ находится въ видѣ амида, такъ и особенно тѣ, въ которыхъ азотъ составляетъ звено самаго бензоловаго ядра, отдаютъ его гораздо труднѣе; такъ напр., при нагрѣваніи съ сѣрной кислотой хининъ отдаетъ лишь 25%, морфіи лишь 40% своего азота.

Такъ какъ однимъ нагрѣваніемъ съ сѣрной кислотой Kjeldahl'ю не удавалось получить всего азота изслѣдуемаго вещества въ видѣ амміака, то онъ подвергалъ вещество еще послѣдующему дѣйствію сильно окисляющаго средства—марганцовокаліевой соли, убѣдившись, что несмотря на бурность происходящей при этомъ реакціи, азотъ не теряется. Изъ полученнаго такимъ образомъ раствора сѣрнокислаго амміака вмѣстѣ съ избыткомъ сѣрной кислоты и продуктами раскисленія марганцовокислаго кали онъ получалъ амміакъ посредствомъ перегонки съ избыткомъ щелочи и послѣдующаго титрованія.

Kjeldahl указываетъ, что выработанный имъ способъ не имѣетъ всеобщаго значенія: онъ не примѣнимъ къ соединеніямъ, въ которыхъ азотъ находится въ видѣ летучихъ кислотъ (какъ напр. синеродистыя соединенія, окислы азота), также и къ нѣкоторымъ алкалоидамъ; за этими немногими исключеніями этотъ способъ опредѣленія азота даетъ вполнѣ удовлетворительные результаты.

Ходъ анализа по Kjeldahl'ю слѣдующій: анализируемое вещество подвергаютъ продолжительному нагрѣванію въ маленькой колбочкѣ съ длиннымъ и узкимъ горломъ, съ 10 куб. цент. смѣси равныхъ частей англійской и дымящейся сѣрной кислоты иногда съ прибавленіемъ и фосфорнаго ангидрида. Вещество сперва обугливается, распадается и, распредѣляясь въ сѣрной кислотѣ, придаетъ ей видъ дегтеобразной черной жидкости, которая при продолжительномъ нагрѣваніи постепенно просвѣтляется и наконецъ совершенно обезцвѣчивается. Въ присутствіи фосфорнаго ангидрита она уже черезъ 2 часа нагрѣванія переходитъ изъ чернаго цвѣта въ свѣтло-коричневый. Но такое долгое нагрѣваніе при анализахъ бѣлковъ и ихъ производныхъ Kjeldahl даже вовсе не считаетъ необходимымъ. Онъ указываетъ, что въ этомъ случаѣ уже гораздо раньше, въ черной еще смѣси успѣло образоваться столько амміаку, сколько его находятъ и при продолжительномъ нагрѣваніи. Напротивъ, нагрѣваніе съ фосфорнымъ ангидридомъ вплоть до обезцвѣчиванія необходимо, по Kjeldahl'ю, при анализахъ веществъ, прочно удерживающихъ свой азотъ. Самое нагрѣваніе онъ регулируетъ такимъ образомъ: сѣрную кислоту не доводитъ до кипѣнія, но поддерживаетъ температуру близкую къ температурѣ послѣдняго. Непосредственно послѣ нагрѣванія Kjeldahl подвергаетъ горячую жидкость окисленію избыткомъ марганцовокислаго кали. По разведеніи водой, жидкость споласкивается для перегонки въ большую колбу, въ которую затѣмъ приливаютъ раствора ѣдкой щелочи въ небольшомъ избыткѣ (40 куб. цент. изъ 1 ч. кон. на 2 ч. воды), и чтобы при перегонкѣ не получалось толчковъ, прибавляютъ нѣсколько опилокъ цинка. Онѣ вызываютъ при нагрѣваніи слабое выдѣленіе водорода, совершенно достаточное, чтобы обусловить спокойное и ровное кипѣніе. Колбу съ избыткомъ щелочи Kjeldahl соединяетъ посредствомъ змѣевика съ пріемникомъ, состоящимъ изъ плоскодонной колбы съ титрованной сѣрной кислотой, и производитъ перегонку. Опредѣленіе перегнаннаго амміака онъ дѣлаетъ, по прибавленіи іодистаго и

іодноватокислаго кали, титрованіемъ освобождающагося при этомъ эквивалентнаго свободной кислотѣ количества іода съ помощью сѣрноватистокислаго натра съ крахмальнымъ клейстеромъ, какъ индикаторомъ.

Опубликованный лишь въ 83-мъ году способъ Kjeldahl'я успѣлъ уже породить цѣлую литературу. Такъ какъ провѣрочные опыты уже съ самаго начала показали важное значеніе этого быстро распространившагося простаго и точнаго способа, то неудивительно, что уже первые послѣдователи Kjeldahl'я стали путемъ спеціальнаго изслѣдованія самого способа добиваться усовершенствованія его, стремились обойти его слабыя стороны, сдѣлать его болѣе удобнымъ и расширить его примѣненіе. Не далѣе, какъ черезъ 2 года послѣ работы Kjeldahl'я появились въ 85-мъ году сообщенія Wilfarth'a, а въ слѣдующемъ году и работы Asboth'a и Arnold'a, въ которыхъ, особенно у Wilfarth'a, способъ Kjeldahl'я подвергся значительному усовершенствованію.

При краткомъ обзорѣ литературы способъ Kjeldahl'я я буду придерживаться не столько хронологическаго порядка, сколько послѣдовательной связи между работами и остановлюсь сперва на предложенныхъ видоизмѣненіяхъ, самой существенной части способа Kjeldahl'я — окисленія вещества и лишь потомъ перейду къ измѣненіямъ способа перегонки полученнаго амміака и титрованія его.

Окисленіе. Уже въ первой работѣ о способѣ Kjeldahl'я авторы Heffter, Hollrung и Morgen (18) находятъ, что нагрѣваніе до температуры близкой къ точкѣ кипѣнія сѣрной кислоты недостаточно и что необходимо, особенно для тѣлъ трудноокисляющихся, доводить температуру непремѣнно до кипѣнія сѣрной кислоты. Далѣе они находятъ, что хотя при нѣкоторыхъ легко разлагающихся тѣлахъ можно нагрѣвать лишь до появленія краснобураго цвѣта, но что вѣрнѣе вести нагрѣваніе дольше — до блѣдножелтой окраски раствора и лишь тогда прибавлять марганцовокислаго кали. Для окисленія авторы

брали 20 куб. цент. смѣси 4 частей англійской и 1 части дымящейся сѣрной кислоты и два грамма фосфорнаго ангидрида.

Pflüger и Bohland (32) въ ихъ пространной работѣ объ анализѣ мочи по способу Kjeldahl'я также настаиваютъ на необходимости сильнаго кипяченія сѣрной кислоты. На основаніи своихъ данныхъ, они совѣтуютъ для полученія *всего* азота мочи, кипятить её съ большимъ количествомъ дымящейся сѣрной кислоты (40 куб. цент. кислоты на 5 куб. цент. мочи) въ теченіи 10 — 12 часовъ; если же не требуется крайней точности, то достаточно кипятить её при сильномъ пламени одинъ часъ; они настаиваютъ на сильномъ кипяченіи, окисленіе же марганцовокислымъ кали считаютъ при этомъ условіи для мочи излишнимъ, такъ какъ оно не даетъ въ этомъ случаѣ сколько нибудь существенной разницы въ количествѣ азота.

Kreusler (24), изслѣдовавшій способъ Kjeldahl'я въ примѣненіи къ бѣлковымъ веществамъ, находитъ, что дымящаяся сѣрная кислота вовсе не пригодна для окисленія, такъ какъ она содержитъ почти всегда азотную кислоту, а эта въ присутствіи органическихъ веществъ возстановляется частью въ амміакъ. Онъ беретъ для анализа 20 куб. цент. смѣси чистой англійской сѣрной кислоты и фосфорнаго ангидрида (200 граммъ на 1 литръ кислоты) и тоже находитъ, что для полученія хорошихъ результатовъ необходимо продолжительное воздѣйствіе сѣрной кислоты и сильное нагрѣваніе.

Только что названныя работы указываютъ на недостаточность нагрѣванія по Kjeldahl'ю и настаиваются на необходимости сильнаго и продолжительнаго кипяченія сѣрной кислоты, нижеслѣдующая-же работа Wilfarth'а вноситъ въ способъ Kjeldalh'я новое весьма важное и существенное видоизмѣненіе. Указывая на то, что нѣкоторыя вещества, какъ напр. кровь и др., требуютъ для полнаго обезцвѣчиванія очень долгаго нагрѣванія съ сѣрной кислотой, Wilfarth (52, 53) предлагаетъ прибавлять къ сѣрной кислотѣ окислы или соли нѣкоторыхъ металловъ: онъ нашелъ, что присутствіе въ ки-

пящей сѣрной кислотѣ окисловъ мѣди, желѣза или ртути, а также свинца, олова, висмута (особенно одного изъ первыхъ трехъ металловъ) значительно ускоряетъ окисленіе. Wilfarth остановился сперва на окиси мѣди; впослѣдствіи онъ отдалъ предпочтеніе окиси ртути, вслѣдствіе ея еще болѣе ускоряющаго вліянія на процессъ окисленія. Онъ нашелъ, что это дѣйствіе находится въ зависимости отъ растворимости окисла металла въ сѣрной кислотѣ и что, именно вслѣдствіе своей большей растворимости, ртуть дѣйствуетъ сильнѣе мѣди; далѣе, что растворимость эта отъ прибавленія фосфорнаго ангидрида къ сѣрной кислотѣ увеличивается, а съ ней вмѣстѣ еще болѣе ускоряется и самый ходъ реакціи окисленія. Wilfarth указываетъ, что вліяніе окисловъ металловъ такъ значительно, что трудно разрушаемыя вещества, требующія весьма продолжительнаго кипяченія съ одной сѣрной кислотой, обезцвѣчиваются съ мѣдью или желѣзомъ вдвое и даже втрое скорѣе, а со ртутью много быстрѣе. Онъ беретъ для разложенія 20 куб. цент. смѣси 3-хъ частей дымящейся и 2-хъ частей англійской сѣрной кислоты, фосфорный же ангидридъ онъ считаетъ по большей части излишнимъ, такъ какъ окисленіе и безъ него идетъ быстро. Къ смѣси сѣрной кислоты онъ прибавляетъ 0,7 грамма окиси ртути (или металлической ртути), находя, что хотя изъ нея небольшая часть и останется нерастворенной въ сѣрной кислотѣ, но за то этотъ осадокъ нерастворившейся ртутной соли обусловитъ ровное и спокойное кипѣніе сѣрной кислоты; сильное же кипѣніе сѣрной кислоты и Wilfarth признаетъ необходимымъ.

Помимо прибавленія окисловъ металловъ, работа Wilfarth'а вноситъ еще другое видоизмѣненіе въ способъ Kjeldahl'я: она указываетъ на несущественность и даже ненужность послѣдующаго окисленія марганцовокислымъ кали. Wilfarth убѣдился, что разъ достигнуто съ сѣрной кислотой (и окисью ртути) полное обезцвѣчиваніе, то обработка марганцовокислымъ кали совершенно излишня. Онъ допускаетъ прибавленіе марганцовокалевой соли лишь въ томъ случаѣ, если не же-

лаютъ ждать полнаго обезцвѣчиванія и прекращаютъ кипяченіе сѣрной кислоты при достиженіи желтой окраски (цвѣта рейнвейна).

Эти важные результаты работы Wilfarth'a конечно не могли не обратить на себя вниманія послѣдующихъ авторовъ. Тогда какъ первое предложеніе Wilfarth'a — прибавленіе окисловъ металловъ къ сѣрной кислотѣ — было въ томъ или другомъ видѣ принято почти всѣми, второе предложеніе его — оставить вовсе послѣдующее окисленіе марганцовокислымъ кали — было нѣкоторыми авторами совершенно или условно отвергнуто, другими же принято всецѣло.

Kulisch (25) беретъ 0,7 грамма металлической ртути съ 20 куб. цент. смѣси равныхъ частей дымящейся и англійской сѣрной кислоты, кипятитъ кислоту до обезцвѣчиванія и считаетъ все таки нужнымъ окислять потомъ марганцовокислымъ кали. Reitmair и Stutzer (34) прибавляютъ къ 20 куб. цент. чистой англійской сѣрной кислоты, 0,7 грамма окиси ртути; Schmitz (40) — къ той же кислотѣ 1,0 или 2,0 грамма ртути; тѣла трудноразлагаемыя онъ подвергаетъ еще окисленію марганцовокислымъ кали. Arnold (4) кипятитъ 20 куб. цент. смѣси англійской сѣрной кислоты и фосфорнаго ангидрида (по Kreusler'y) съ 0,5 безводной сѣрномѣдной соли и 1,0 ртути и не окисляетъ вовсе марганцовокислымъ кали. Наконецъ, Ulsch (47) на ту же смѣсь англійской сѣрной кислоты и фосфорнаго ангидрида беретъ 0,05 окиси мѣди и 5 капель 4 %-наго раствора хлористой платины, причемъ онъ указываетъ, что прибавленіе платины въ значительно бо̀льшемъ количествѣ, равно какъ и продолжительное кипяченіе послѣ достиженія конечной (зеленой) окраски вредятъ результатамъ анализа.

Между тѣмъ какъ названные авторы старались лишь развить указанія и выводы Wilfarth'a, нижеслѣдующія работы ставятъ себѣ главною цѣлью расширить сферу примѣненія (видоизмѣненнаго) способа Kjeldahl'я. Иниціатива и главная заслуга въ этомъ направленіи принадлежитъ несомнѣнно Asboth'y.

Asboth (6) пользовался, слѣдуя первоначальнымъ указаніямъ Wilfarth'a, сѣрной кислотой и сѣрномѣдною солью и нашелъ возможнымъ распространить способъ Kjeldahl'я на синеродистыя соединенія, нитросоединенія и отчасти на азотнокислыя соли. Онъ указалъ, что если прибавлять къ сѣрной кислотѣ и окислу металла двойное по вѣсу анализируемаго вещества количество сахара, то *синеродистыя соединенія* и *нитросоединенія* тоже даютъ весь свой азотъ въ видѣ амміака и могутъ быть точно анализируемы, причемъ точнѣе результаты получаются именно безъ послѣдующаго окисленія марганцовокислымъ кали. Далѣе онъ нашелъ, что *приблизительные* результаты достигаются при анализѣ *азотнокислыхъ солей*, если къ сѣрной кислотѣ и сѣрномѣдной соли прибавлять 3½ кратное (по вѣсу анализируемаго вещества) количество бензойной кислоты и окислять потомъ марганцовокислымъ кали. Бензойная кислота, легко натрируясь, связываетъ освобождающуюся азотную кислоту и не даетъ ей улетучиваться.

По вопросу объ окисленіи марганцовокислымъ кали Asboth приходитъ къ результату, что для всѣхъ легко разрушаемыхъ веществъ, наприм. бѣлковыхъ соединеній, окисленіе это излишне и одно кипяченіе съ сѣрной кислотой и сѣрномѣдною солью даетъ уже весь азотъ вещества въ видѣ амміака; напротивъ, при анализахъ трудно разрушаемыхъ веществъ (напр. морфія) получаются точные результаты лишь при употребленіи марганцовокислаго кали.

Практически важное указаніе Asboth'a о томъ, что можно получать приблизительно вѣрные результаты при анализахъ азотнокислыхъ солей, послужило исходнымъ пунктамъ для нѣкоторыхъ послѣдующихъ работъ.

Jodlbauer (20), на основаніи многихъ анализовъ селитры, сдѣланныхъ по указаніямъ Asboth'a, находитъ, что хотя по этому способу и получаются иногда приблизительно вѣрные результаты, но что чаще бываютъ значительные недочеты. Лишь измѣненіе условій окисленія дало Jodlbauer'у возможность достигнуть значительной точности. Онъ беретъ 20

куб. цент. англійской сѣрной кислоты, $1^1/_4$ грамма фенола[1]), 2—3 грамма цинковой пыли и 5 капель 4 %-наго раствора хлористой платины; послѣ 4-хъ часовъ нагрѣванія достигается обыкновенно полное обезцвѣчиваніе, а вслѣдствіе присутствія карболовой кислоты, болѣе долгое кипяченіе не вредитъ результатамъ анализа.

Хотя Jodlbauer и подтверждаетъ свои указанія цѣлымъ рядомъ превосходныхъ анализовъ селитры, однако Reitmair и Stutzer (35) примѣняя его способъ къ содержащимъ селитру удобреніямъ равно какъ и къ самой селитрѣ, признаютъ его неудовлетворительнымъ и вмѣсто него предлагаютъ слѣдующій: селитру или содержащее ее вещество растворяютъ въ водѣ и выпариваютъ послѣднюю въ колбѣ до суха. Къ представляющей теперь большую поверхность соприкосновенія селитрѣ приливаютъ 50 куб. цент. англійской сѣрной кислоты, содержащихъ 1 граммъ фенола; черезъ нѣсколько минутъ прибавляютъ 2—3 грамма высушенной цинковой пыли и 1—2 капли ртути, послѣ чего смѣсь подвергается нагрѣванію. Черезъ $1^1/_2$ часа процессъ разложенія бываетъ обыкновенно законченъ, — полное обезцвѣчиваніе достигнуто.

Изслѣдованіе C. Arnold'a (5) служитъ какъ бы непосредственнымъ продолженіемъ работы Asboth'a во всемъ ея объемѣ. Arnold предпочитаетъ прибавлять къ сѣрной кислотѣ одновременно два металла—0,5 грамма сѣрномѣдной соли и 1,0 граммъ ртути: оба металла вмѣстѣ дѣйствуютъ, по его наблюденіямъ, гораздо сильнѣе, нежели каждый изъ нихъ въ отдѣльности. Напр. 1,0 граммъ бензойной кислоты и послѣ 6 часовъ кипяченія съ сѣрной кислотой и мѣдью или ртутью представляетъ еще бурый растворъ, при прибавленіи-же обоихъ металловъ вмѣстѣ, все разложеніе оканчивается въ 2—$2^1/_2$ часа, а въ присутствіи еще и фосфорнаго ангидрида (въ количествѣ 10% и болѣе относительно сѣрной кислоты) реакція длится не болѣе одного часа. Arnold потверждаетъ, что при-

[1]) Фенолу онъ отдаетъ преимущество передъ бензойной кислотой, такъ какъ первый легче нитрируется.

бавленіе сахара не вредитъ результатамъ анализовъ ни при какомъ веществѣ, и что оно, какъ это впервые показано было Asboth'омъ, необходимо при анализѣ синеродистыхъ соединеній и нитросоединеній. Кромѣ того имъ найдено, что въ присутствіи сахара (1 граммъ) и бензойной кислоты (1 граммъ, при P_2O_5 — 2 грамма) при сильномъ нагрѣваніи даютъ точные результаты, безъ окисленія марганцовокислымъ кали, не только вещества жирнаго и ароматическаго ряда, но и азотнокислыя соли, трудно окисляемые алкалоиды (напр. хининъ, морфій), синеродистыя соединенія и наконецъ нитросоединенія — словомъ, всѣ тѣ соединенія, на которыя вообще могъ быть распространенъ до сихъ поръ способъ Kjeldahl'я. По мнѣнію Arnold'a, ни при какомъ анализѣ по видоизмѣненному имъ способу Kjeldahl'я нѣтъ надобности въ послѣдующемъ окисленіи марганцовокислымъ кали, и вовсе нельзя анализировать по способу Kjeldahl'я пиридиновыя и хинолиновыя соединенія, нитриты и нитропруссидныя соединенія, всѣ діазосоединенія и большинство азосоединеній.

Заканчивая этотъ краткій обзоръ видоизмѣненій способа окисленія по Kjeldahl'ю, не могу не остановиться на томъ фактѣ, что въ одной изъ самыхъ послѣднихъ работъ объ этомъ способѣ, именно въ работѣ Lenz'a (26), снова указывается на необходимость окисленія марганцовокислымъ кали. Lenz, который не употреблялъ ни фосфорнаго ангидрида, ни дымящейся сѣрной кислоты, нагрѣвалъ вещество съ 10 куб. цент. крѣпкой сѣрной кислоты и 0,5 грамма ртути до полнаго обезцвѣчиванія, — что достигалось maximum въ 2 часа, — затѣмъ иногда подвергалъ окисленію марганцовокислымъ кали, иногда нѣтъ. Результаты анализовъ показали ему, что при окисленіи марганцовокислымъ кали всегда получалось больше азота, чѣмъ безъ него, и что этотъ плюсъ въ иныхъ случаяхъ бывалъ настолько великъ, что съ нимъ нельзя было не считаться; по этому при всѣхъ точныхъ опредѣленіяхъ содержанія азота послѣдующее окисленіе марганцовокислымъ кали, по Lenz'у, должно быть безусловно примѣняемо.

Перегонка. Видоизмѣненія способа окисленія по Kjeldahl'ю должны были непремѣнно повлечь за собою и видоизмѣненіе способа перегонки. Еще раньше появленія работы Wilfarth'a, уже то обстоятельство, что признано было необходимымъ сильное кипяченіе сѣрной кислоты вплоть до обезцвѣчиванія, не допускало буквальнаго примѣненія указаній Kjeldahl'я о перегонкѣ амміака. При продолжительномъ кипяченіи укипало гораздо большее, хотя и не опредѣлимое впередъ количество кислоты, а потому по прибавленіи щелочи (для перегонки амміака) въ количествѣ, соотвѣтственномъ первоначально взятой кислотѣ, получался гораздо болѣе щелочной растворъ, чѣмъ у Kjeldahl'я. Во избѣжаніе толчковъ при кипѣніи, прибавленіе опилокъ цинка къ такому сильно щелочному раствору являлось еще болѣе необходимымъ, а между тѣмъ это вызывало энергичное выдѣленіе водорода съ неблагопріятными для перегонки послѣдствіями. Указаніе этихъ неблагопріятныхъ послѣдствій прибавленія цинка къ сильно щелочному раствору и изысканіе мѣръ къ устраненію ихъ послужило задачей цѣлаго ряда работъ.

Уже Bosshard (11) находитъ, что выдѣляющійся въ присутствіи цинка водородъ увлекаетъ мельчайшія брызги щелочной жидкости, которыя, попадая въ пріемникъ, конечно должны вредить результатамъ анализа. Далѣе, онъ напоминаетъ, что при цинкѣ въ прибавленной къ кислотѣ щелочи не должно быть примѣси селитры, иначе будетъ развиваться амміакъ — черезъ возстановленіе азотной кислоты водородомъ.

Pflüger и Bohland (32) подтверждаютъ указанія Bosshard'a о возможномъ переходѣ щелочи въ пріемникъ.

Pfeiffer и Lehmann (31), соглашаясь съ Bosshard'омъ, указываютъ, что переходъ щелочи въ пріемникъ тѣмъ значительнѣе, чѣмъ крѣпче щелочной растворъ, такъ какъ выдѣленіе водорода при этомъ сильнѣе. По ихъ мнѣнію, если при первоначальномъ способѣ Kjeldahl'я этотъ источникъ ошибокъ не оказывалъ вліянія на результаты анализа, то лишь потому, что щелочность раствора оставалась у Kjeldahl'я незначитель-

ной даже подъ конецъ перегонки, тѣмъ болѣе въ началѣ ея. Чтобы задержать увлекаемыя выдѣляющимся водородомъ мельчайшія брызги щелочной жидкости и помѣшать переходу ихъ въ пріемникъ, они наполняютъ бисеромъ небольшое расширеніе въ началѣ отводящей трубки. При этомъ приспособленіи, какъ показали имъ провѣрочные опыты, цѣль достигается вполнѣ.

Rindel и Hannin (36) пользуются подобнымъ же приспособленіемъ.

Reitmair и Stutzer (34) инымъ путемъ задерживаютъ увлекаемыя выдѣляющимся водородомъ брызги щелочной жидкости: отводящая трубка непосредственно надъ перегонной колбой расширяется въ шаръ, въ верхнемъ полюсѣ котораго впаяна другая трубка такимъ образомъ, что она входитъ немного въ шаръ и загибается въ немъ крючкомъ съ отверстіемъ, обращеннымъ къ верхней стѣнкѣ шара, другой же конецъ этой трубки соединенъ съ холодильникомъ.

Arnold (5), пользуясь такимъ же приспособленіемъ, какъ Reitmair и Stutzer, указываетъ, что даже при кипѣніи въ теченіе нѣсколькихъ часовъ натронной щелочи съ цинкомъ въ пріемникѣ вовсе не переходитъ щелочи, не переходитъ и въ томъ случаѣ, если въ перегонной колбѣ кипѣніе идетъ бурно.

Изъ первыхъ послѣдователей Kjeldahl'я лишь Petri и Lehmann (30) вовсе не употребляютъ цинка при перегонкѣ. Они устраняютъ толчки и вызываютъ совершенно спокойное кипѣніе щелочнаго раствора, пропуская пары воды черезъ растворъ во все время кипѣнія. Приспособленіе это, осложняющее перегонку, встрѣтило мало сочувствія.

Окисляя азотистыя вещества сѣрной кислотой въ присутствіи окисловъ металловъ и остановившись на окиси ртути, Wilfarth (52, 53) долженъ былъ видоизмѣнить и условія перегонки. Онъ указываетъ, что при ртути перегонка амміака идетъ гораздо труднѣе, чѣмъ безъ нея, вслѣдствіе образованія меркуроамадныхъ соединеній. Для разрушенія ихъ онъ предлагаетъ, послѣ усредненія сѣрной кислоты ѣдкимъ кали (1 ч.

на 2 ч. воды), прибавлять раствора сѣрнистаго калія, въ количесткѣ вдвое—втрое бо́льшемъ, чѣмъ сколько нужно для осажденія всей прибавленной къ кислотѣ ртути. Образующійся при этомъ ртутной осадокъ обусловливаетъ спокойное кипѣніе большею частію и безъ цинка; впрочемъ Wilfarth вполнѣ допускаетъ прибавленіе немногихъ зеренъ цинка.

Asboth (6), пользовавшійся при окисленіи не ртутью, а первоначально предложенной Wilfarth'омъ окисью мѣди, прибавляетъ для нейтрализаціи сѣрной кислоты, а также, чтобы удержать мѣдь въ растворѣ, смѣсь ѣдкаго натра и сегнетовой соли (300 граммъ NaOH и 350 граммъ сегнетовой соли на 1 литръ воды)—въ количествѣ 120 куб. цент. на взятыя для окисленія 20 куб. цент. сѣрной кислоты. Жидкость кипитъ при перегонкѣ ровно и спокойно, безъ толчковъ.

C. Arnold (5) усредняетъ кислоту растворомъ ѣдкой щелочи (калійной) и прибавляетъ, если была взята ртуть, растворъ сѣрнистаго калія (10 куб. цент. 20% раствора на 1 граммъ ртути); для устраненія толчковъ кипящей жидкости прибавляетъ цинкъ. Вмѣсто плоскодонной конической колбы, предложенной Kjeldahl'омъ, пріемникомъ ему служитъ трубка Peligot.

Титрованіе. Сложный, предложенный Kjeldalh'емъ, требующій постоянной провѣрки титра способъ титрованія свободной кислоты пріемника іодометрическимъ способомъ (сѣрноватистокислымъ натромъ) былъ принятъ, и то съ видоизмѣненіями, лишь Pflüger и Bohland'омъ (32); всѣ же остальные авторы пользовались обычными способами титрованія кислоты тою или другою щелочью. Pflüger и Bohland вовсе не употребляли крахмальнаго клейстера; указателемъ служитъ имъ свободный іодъ. Они нашли, что такъ какъ іодъ освобождается при данныхъ условіяхъ очень медленно, то процессъ титрованія при точныхъ анализахъ можетъ быть законченъ лишь черезъ 24 часа; результаты тогда замѣчательно точны. Остальные авторы титровали сѣрную кислоту,—а Petri и Lehmann (30) соляную—ѣдкимъ натромъ, кали, или баритомъ, или

даже амміакомъ (Arnold). Большинство авторовъ не упоминаютъ объ индикаторѣ. Petri и Lehmann пользовались лакмусомъ; Rindel и Hannin (36) отдаютъ предпочтеніе лакмусу, приготовленному по Schlösing'у (39); Czeczetha (13) титровалъ фенолфталейномъ; Schmitz (40) розоловой кислотой; наконецъ Wilfarth не указываетъ вовсе, чѣмъ онъ титровалъ свой содержащій сѣроводородъ дестиллятъ. Arnold'у (5) индикаторомъ служилъ флуоресцеинъ.

Обозрѣвая литературу способа Kjeldahl'я, нельзя не признать, что этотъ способъ подвергся существеннымъ измѣненіямъ и усовершенствованіямъ. Главные, достигнутые въ этомъ отношеніи, результаты могутъ быть сведены къ слѣдующему:

1. Предложенное Kjeldahl'емъ нагрѣваніе при окисленіи до температуры близкой къ точкѣ кипѣнія сѣрной кислоты недостаточно для полнаго дѣйствія ея; необходимо болѣе сильное нагрѣваніе, надо непремѣнно доводить сѣрную кислоту до кипѣнія и все время поддерживать *сильное кипѣніе*. Это положеніе, высказанное сперва Pflüger'омъ и Bohland'омъ, а также Heffter, Hollrung и Morgen'омъ было потомъ принято рѣшительно всѣми послѣдователями Kjeldahl'я.

2. *Прибавленіе окисловъ металловъ* къ сѣрной кислотѣ значительно ускоряетъ ея дѣйствіе. Этотъ фактъ, — самое крупное преобрѣтеніе разсматриваемаго способа, — былъ найденъ Wilfarth'омъ и принятъ почти всѣми работавшими послѣ него. Значительно укорачивая время разложенія, видоизмѣненіе это оказалось особенно цѣнно по отношенію къ анализамъ, требовавшимъ прежде очень продолжительнаго времени.

3. Третье, тоже весьма существенное измѣненіе состоитъ въ томъ, что *окисленіе марганцовокислымъ кали* признано *излишнимъ*. При кипяченіи съ сѣрной кислотой и окисломъ металла до полнаго обезцвѣчиванія, послѣдующее окисленіе марганцовокислымъ кали не даетъ большихъ количествъ амміака. Впервые высказанное по отношенію къ мочѣ Pfluger'омъ и

Bohland'омъ, это положеніе было потомъ самостоятельно установлено тѣмъ же Wilfarth'омъ относительно всѣхъ вообще анализовъ по Kjeldahl'ю. Къ тому же выводу, но съ нѣкоторыми ограниченіями, пришелъ и Asboth; по его мнѣнію, исключеніе изъ приведеннаго выше правила надо сдѣлать лишь для нѣкоторыхъ трудноразрушаемыхъ соединеній, напр. алкалоидовъ. Въ полномъ же объемѣ мнѣніе Wilfarth'а принято было Arnold'омъ, показавшимъ, что и безъ марганцовокислаго кали можно получить совершенно точные результаты также при алкалоидахъ и пр.

4. Четвертое важное пріобрѣтеніе — въ томъ, что примѣненіе способа Kjeldahl'я распространено на: a) *синеродистыя соединенія*, b) *азотнокислыя соли* и c) *нитросоединенія*. Это усовершенствованіе принадлежитъ главнымъ образомъ Asboth'у. Имъ доказано, что прибавленіе сахара даетъ возможность получать точные результаты съ синеродистыми соеиненіями и нитросоединеніями, а прибавленіе бензойной кислоты дозволяетъ удовлетворительно анализировать и азотнокислыя соли. Тогда какъ по отношенію къ синеродистымъ и нитросоединеніямъ указанія Asboth'а получили полное подтвержденіе, его пріемы анализа нитратовъ были отвергнуты; тѣмъ не менѣе выработанныя потомъ Jodlbauer'омъ, Reitmair и Stutzer'омъ и Arnold'омъ измѣненія способа Kjeldahl'я, спеціально для этой цѣли, привели къ совершенно точнымъ результатамъ, такъ что и анализы азотнокислыхъ солей по видоизмѣненному способу Kjeldahl'я были вполнѣ обезпечены.

Другія предложенныя измѣненія способа Kjeldahl'я имѣютъ болѣе второстепенное значеніе и сводятся къ тому, во первыхъ, что указаны были источники возможныхъ отъ прибавленія цинка погрѣшностей въ результатахъ анализа и предложено множество надежныхъ пріемовъ для предупрежденія или устраненія ихъ, и, во вторыхъ, что сложное титрованіе по Kjeldahl'ю замѣнено было обыкновеннымъ титрованіемъ кислоты, безъ ущерба точности результатовъ; наконецъ сдѣлано

много частныхъ указаній, важныхъ для примѣненія способа къ той или другой практической области.

По ознакомленіи съ литературой вопроса, мнѣ предстояло выбрать для изученія и провѣрки тѣ видоизмѣненія способа Kjeldahl'я, которыя наиболѣе соотвѣтствовали моей цѣли—имѣть практическій, несложный и точный способъ опредѣленія азота. Конечно я остановился главнымъ образомъ на предложеніяхъ Wilfarth'а. Но въ своихъ краткихъ сообщеніяхъ Wilfarth далъ лишь общія указанія. Даже относительно окисленія вещества,— о чемъ онъ говоритъ наиболѣе обстоятельно, — у него нѣтъ детальныхъ указаній; относительно же способа перегонки и титрованія у него совсѣмъ нѣтъ точныхъ данныхъ. Эти способы предстояло частію выработать самому, частію же воспользоваться для нихъ имѣющимся опытомъ послѣдующихъ авторовъ. Послѣдователи Wilfalrth'а, хотя и не дали общаго, всѣми признаннаго способа опредѣленія азота, но въ разнообразныхъ предложеніяхъ и наблюденіяхъ ихъ есть много весьма цѣнныхъ и существенныхъ указаній и выводовъ. Соединяя и варіируя эти указанія, а также примѣняя и то, что дало мнѣ личное наблюденіе, я имѣлъ въ виду помимо возможной точности еще и практичность, простоту способа и старался обходить все, что было трудно примѣнимо въ скромной обстановкѣ.

Перехожу прямо къ краткому изложенію того хода анализа, который установился у меня послѣ цѣлаго ряда попытокъ и провѣрочныхъ опытовъ.

Окисленіе. Я бралъ для окисленія 20 куб. цент. смѣси англійской сѣрной кислоты и фосфорнаго ангидрида (на 1 литръ кислоты прибавлялось 200 граммъ фосфорнаго ангидрида) и 1,0 граммъ металлической ртути, убѣдившись предварительно въ полномъ отсутствіи въ англійской сѣрной кислотѣ какъ азотной кислоты, такъ и амміака.

Присутствіе азотной кислоты въ сѣрной кислотѣ должно быть положительно избѣгаемо, такъ какъ, смотря по условіямъ окисленія, не одинаковая часть ея (азотной кисл.) переходитъ въ амміакъ, а потому зависящая отъ нея погрѣшность не можетъ быть устранена опредѣленной поправкой въ результатахъ анализа. Лишь въ присутствіи легко нитрирующихся и возстановляющихъ веществъ она (азотная кисл.) вся переходитъ въ амміакъ.

Если, какъ это я дѣлалъ, придерживаться правила употреблять для окисленія всегда одно и то же количество кислоты, то выгодно брать ее именно въ количествѣ, близкомъ къ вышеуказанному (20 куб. цент.) и вотъ почему:

A. Нельзя брать мало, напримѣръ 10 куб. цент. кислоты, во 1-хъ, такъ какъ при продолжительномъ и сильномъ кипяченіи кислоты укипаетъ много; и, во 2-хъ, потому, что такія жидкія вещества, какъ молоко, моча, вслѣдствіе малаго содержанія въ нихъ азота, невыгодно анализировать въ количествѣ, значительно меньшемъ, чѣмъ 5 куб. цент.; большой же въ нихъ % воды не допускаетъ брать для окисленія малое количество кислоты, — иначе вода сильно разбавитъ кислоту.

B. Не выгодно также и значительно большее, нежели 20 куб. цент., количество кислоты, напр. 40 куб. цент., потому что это повело-бы къ гораздо большему расходу дорого стоющей щелочи (для нейтрализаціи ея) и заставило бы при соотвѣтственномъ разбавленіи кислоты водою перегонять потомъ значительно больше жидкости; а это конечно много усложнило бы перегонку.

Вмѣсто смѣси англійской сѣрной кислоты съ фосфорнымъ ангидридомъ въ указанномъ выше отношеніи и ртути, можно брать для мочи и другихъ легко разрушаемыхъ веществъ одну англійскую сѣрную кислоту и ртуть; разложеніе всетаки окан-

---

[1]) Было бы выгоднѣе брать дымящуюся сѣрную кислоту вмѣсто англійской, но я не пользовался первою, вслѣдствіе содержанія въ ней азотной

чивается быстро. Для тѣлъ же трудно разлагаемыхъ присутствіе фосфорнаго ангидрида весьма желательно и значительно сокращаетъ время.

Чистая металлическая ртуть прибавлялась изъ узкой калибрированной трубки съ Моровскимъ зажимомъ; 0,08 куб. цент. — столбикъ почти въ два центим. вышиною — соотвѣтствовали немного болѣе чѣмъ 1,0 gr. Взвѣшиванія нѣсколькихъ такимъ образомъ отмѣренныхъ количествъ ртути показали, что разница между ними всегда была гораздо меньше 0,1 gr.

1,0 граммъ прибавляемой къ кислотѣ ртути, конечно, величина произвольно взятая; можно было бы ограничиться и меньшимъ количествомъ: 0,5—1,0 gr., но во всякомъ случаѣ выгодно прибавлять её всегда въ одномъ и томъ же количествѣ. При прибавленіи 1,0 gr. всегда образуется при нагрѣваніи кислоты осадокъ сѣрнортутной соли, обусловливающій замѣчательно ровное, спокойное кипѣніе сѣрной кислоты.

Я остановился на ртути [1]), а не на мѣди, или обоихъ металлахъ вмѣстѣ, по слѣдующимъ соображеніямъ: ртуть не только гораздо значительнѣе ускоряетъ процессъ разложенія, но и даетъ по окончаніи реакціи окисленія совершенно безцвѣтный растворъ, уловить въ которомъ полное исчезновеніе желтоватой окраски, а слѣдовательно и опредѣлить окончаніе окисленія гораздо легче, чѣмъ при мѣди, дающей не безцвѣтный, а зеленый растворъ, обезцвѣчивающійся лишь по охлажденіи. По этой же причинѣ я избѣгалъ и совмѣстнаго употребленія ртути и мѣди, тѣмъ болѣе, что и при одной ртути,

кислоты. Впрочемъ, конечно, можно было бы при окисленій замѣнять дымящуюся кислоту англійскою съ прибавленіемъ сѣрнаго ангидрида, какъ это впервые предложилъ для этой цѣли Garnier (17), прибавлявшій его въ количествѣ 1 ч. на 3 ч. кислоты.

[1]) Само собою понятно, что гораздо проще прибавлять металлическую ртуть, нежели окись ртути; при этомъ избѣгается излишняя процедура приготовленія окиси и очищенія ея: отмѣриваніе же металлической ртути — пріемъ и простой и удобный.

особенно въ присутствіи фосфорнаго ангидрида, процессъ окисленія идетъ весьма быстро. Платина, дающая тоже безцвѣтный растворъ, теоретически должна быть для окисленія желательнѣе ртути, но она представляетъ ту громадную практическую невыгоду, что при ней необходимо крайне тщательно слѣдить за продолжительностью нагрѣванія, такъ какъ она послѣ обезцвѣчиванія раствора, при дальнѣйшемъ нагрѣваніи, разлагаетъ образовавшійся амміакъ и ведетъ къ потерѣ азота [2]).

Окисленіе производилось не только въ маленькихъ, но нерѣдко въ тѣхъ большихъ, вмѣстимостію въ 500—600 куб. цент., круглыхъ и длинногорлыхъ колбахъ, въ которыхъ производилась и послѣдующая перегонка; такимъ образомъ устранялось переливаніе изъ одной колбы въ другую. Большія колбы представляютъ еще и то удобство, что пары сѣрной кислоты въ верхнихъ частяхъ колбеннаго шара и въ горлѣ колбы сильнѣе охлаждаются, чѣмъ въ маленькихъ, и потому обильнѣе стекаютъ обратно; кислота медленнѣе укипаетъ.

Въ особыхъ приспособленіяхъ для закрыванія горла колбы, какъ это предлагаютъ многіе авторы, я не находилъ рѣшительно никакой надобности. Установленныя въ наклонномъ положеніи колбы кипѣли, хотя и сильно, но замѣчательно ровно и спокойно; тѣхъ толчковъ, тресковъ съ выбрызгиваніемъ капель кислоты изъ колбы, которые иногда (напр. при молокѣ!) наблюдаются при окисленіи по первоначальному способу Kjeldahl'я, при ртути не наблюдалось мною вовсе.

---

[2]) Если бы продажный ѣдкій натръ былъ чистъ и не содержалъ поваренной соли, то прибавленіе мѣди къ сѣрной кислотѣ, хотя и менѣе выгодное при окисленіи вещества, нежели прибавленіе ртути, могло бы однако при послѣдующей перегонкѣ амміака представить преимущества передъ ртутью. Оно позволило бы, если слѣдовать указаніямъ Asboth'а, обходиться при перегонкѣ безъ прибавленія сѣрнистаго металла и дало бы несодержащій сѣроводорода дестиллятъ. Но чистаго не дорогаго ѣдкаго натра я получить не могъ; а такъ какъ присутствіе въ щелочи NaCl обусловливаетъ при перегонкѣ амміака переходъ HCl въ пріемникъ и слѣдовательно ведетъ къ невозможности точнаго опредѣленія азота, то мѣдь была оставлена мною вовсе.

Изъ веществъ, подвергавшихся анализу, жидкости съ относительно небольшимъ содержаніемъ азота — моча, молоко — приливались въ колбу изъ узкой бюретки съ Эрдмановскимъ поплавкомъ всегда въ количествѣ 5 куб. цент. [1]).

Отмѣриваніе анализируемыхъ жидкостей изъ бюретки съ Эрдмановскимъ поплавкомъ даетъ, на что указываютъ и Pflüger и Bohland (32) замѣчательно точные результаты [2]). Довольно удобно, хотя и хлопотливѣе, отвѣшиваніе ихъ (по разности двухъ взвѣшиваній) съ помощью стклянoчки, въ родѣ употребляемыхъ въ микроскопіи капельницъ.

Порошкообразныя вещества, смотря по содержанію въ нихъ азота, брались въ количествѣ 0,1—0,4 грамма, большею частію около 0,2—0,3 грамма. Такъ какъ изъ трубочки для взвѣшиванія трудно всыпать порошкообразныя тѣла въ длинногорлую колбу безъ того, чтобы не оставались на горлышкѣ слѣды, весьма трудно смываемые потомъ сѣрной кислотой, то я нашелъ возможнымъ безъ вреда для анализа вводить ихъ въ колбу въ несодержащей азота тонкой шведской бумагѣ. Я воспользовался при этомъ наблюденіемъ Asboth'a, подтвержденнымъ Arnold'омъ и многократно провѣренномъ мною, что присутствіе сахара безусловно не вредитъ результатамъ анализа. Шведская фильтровальная бумага (я бралъ кружки Schleier'a и Schull'я около 9 цент. въ діаметрѣ и вѣсомъ около 0,6 грамма), какъ мнѣ показали анализы, такъ же индифферентна, какъ и сахаръ. Такъ какъ бумага гигроскопична, то вещество конечно отвѣшивалось безъ нея, по разности двухъ взвѣшиваній въ закрытой трубочкѣ.

---

[1]) Значительно меньшее количество названныхъ жидкостей было не желательно, чтобы не получить при анализѣ слишкомъ мало азота, значительно же большее количество анализируемой жидкости невыгодно потому, что разжижаетъ крѣпкую сѣрную кислоту, — о чемъ уже говорилось раньше.

[2]) Отмѣриваніе небольшихъ количествъ мочи или молока съ помощью пипетокъ не должно быть допускаемо, потому что при этомъ могутъ получаться разницы, несомнѣнно вліяющія на результаты анализа.

Для введенія кашицеобразныхъ (калъ) или влажныхъ (мясо) веществъ, я бралъ небольшой кружокъ тонкой пергаментной бумаги, (которую легко приготовить изъ несодержащей азота шведской бумаги и самому) и дѣлалъ изъ него родъ чашки, свободно входящей въ закрытый стаканъ для взвѣшиванія. Опредѣливъ вѣсъ крытаго стакана съ бумагой, а потомъ и съ веществомъ, я вводилъ вещество, завернутое въ пергаментную бумагу, въ колбу для окисленія.

Какъ порошкообразныя, такъ и кашицеобразныя, влажныя вещества можно вводить въ колбу и въ маленькой пробирочкѣ, которая затѣмъ остается въ колбѣ какъ при окисленіи, такъ и при перегонкѣ.

Вмѣсто шведской бумаги или растительнаго пергамента можно брать клочекъ тонкаго станіоля.

Такъ какъ я вовсе не употреблялъ марганцовокислаго кали и потому долженъ былъ достигнуть полнаго окисленія вещества, перехода всего азота въ амміакъ однимъ лишь нагрѣваніемъ со смѣсью сѣрной кислоты и фосфорнаго ангидрида съ прибавленіемъ ртути, то нагрѣваніе не только всегда продолжалось до полнаго, совершеннаго обезцвѣчиванія, но и поддерживалось въ той же интенсивности еще 1/4 часа: я убѣдился многократно, что и при продолжительномъ кипяченіи послѣ обезцвѣчиванія раствора, амміака вовсе не теряется. Окисленіе какъ въ большихъ, такъ и въ малыхъ колбахъ велось мною всегда прямо на голомъ огнѣ, на берцеліусовскихъ спиртовыхъ горѣлкахъ, за неимѣніемъ газа. Колбы выдерживаютъ самый сильный огонь, не лопаясь, лишь бы пламя горѣлки не переходило за край жидкости. Огонь сперва зажигался очень слабый, минутъ черезъ 5 я его настолько усиливалъ, чтобы начала растворяться ртуть. Послѣ растворенія ртути, что оканчивалось въ 5—10 минутъ, сѣрная кислота доводилась до кипѣнія. Не позже, какъ черезъ 15—20 минутъ послѣ зажженія горѣлки, устанавливалось сильное кипѣніе сѣрной кислоты и поддерживалось вплоть до конца оки-

сленія. Кипѣніе, хотя и сильное, всегда шло замѣчательно ровно, спокойно; никогда не замѣчалъ я толчковъ.

Съ самаго начала нагрѣванія, еще до растворенія ртути, содержимое колбы большею частію дѣлалось совершенно чернымъ, непрозрачнымъ, сиропообразнымъ. При дальнѣйшемъ повышеніи температуры начиналось раствореніе ртути, слышное по тихому, ровному шипѣнію, видимое по дождю мелкихъ черныхъ брызгъ, отдѣляющихся вмѣстѣ съ пузырьками газа съ поверхности жидкости и покрывающихъ вскорѣ верхнюю половину и боковыя части колбеннаго шара и смежный съ шаромъ участокъ горла колбы. По раствореніи ртути, можно было наблюдать, какъ густая въ видѣ сиропа черная жидкость въ колбѣ постепенно разжижается, какъ смываются черныя наслоенія на стѣнкахъ колбы и какъ жидкость относительно быстро свѣтлѣетъ, обезцвѣчивается. Если окисленіе идетъ въ маленькой колбѣ, то, какъ съ верхнихъ частей колбеннаго шара, такъ и съ нижней части горла, куда лишь и попадаютъ черныя брызги, все само смывается въ кипящую жидкость, и колбочка по окончаніи нагрѣванія вся прозрачна, какъ хрусталь, безъ малѣйшаго чернаго пятна; когда же окисленіе ведется въ большой колбѣ, то верхняя часть шара и смежная съ шаромъ часть горла, трудно прогрѣваясь, такъ и остаются покрыты мѣстами черными или чернобурыми пятнами. Для удаленія ихъ я снималъ колбу съ огня и производилъ взбалтываніе горячей жидкости; эти наслоенія тогда очень легко смываются, сходятъ. Отъ этого жидкость опять темнѣетъ; даже если она была совершенно прозрачна, снова бурѣетъ, но отъ дальнѣйшаго нагрѣванія очень быстро опять обезцвѣчивается.

По раствореніи ртути, полное обезцвѣчиваніе достигалось при тѣлахъ легко разлагаемыхъ, какъ моча, мочевина, аспарагинъ etc., въ ½ часа, при тѣлахъ же трудно разлагаемыхъ по прошествіи 1 часа. Какъ указано выше, я держался правила кипятить послѣ того, какъ полное обезцвѣчиваніе *казалось* достигнуто, еще ¼ часа. Это имѣло въ виду устранить

совершенно всякую возможность прекращенія нагрѣванія ранѣе *полнаго* окончанія реакціи. Такимъ образомъ въ $1^1/_2$ часа, считая отъ начала нагрѣванія, окисленіе *всегда* было уже окончено. Такъ напримѣръ, ни разу при хорошемъ огнѣ, полное окисленіе молока, считая тутъ и нагрѣваніе, послѣ обезцвѣчиванія, не длилось отъ начала до конца болѣе $1^1/_2$ часа.

По исчезновеніи бураго окрашиванія, въ колбѣ обнаруживается присутствіе бѣлаго кристаллическаго осадка, — не растворившейся части ртутной соли, — остающагося вплоть до конца нагрѣванія и растворяющагося лишь впослѣдствіи, при разбавленіи кислоты водой. Осадокъ этотъ имѣетъ, какъ уже указалъ Wilfarth, то благопріятное дѣйствіе, что обусловливаетъ замѣчательно ровное, спокойное кипѣніе сѣрной кислоты при полномъ отсутствіи толчковъ, даже если нагрѣваніе ведется очень сильно.

По охлажденіи колбы, къ ней, если это была большая колба, прибавлялось осторожно 50—75 куб. цент. воды, отчего содержимое колбы значительно нагрѣвалось. Сильно взбалтывая горячую жидкость, можно было вполнѣ растворить всю ртутную соль и получить въ колбѣ абсолютно прозрачный, безцвѣтный растворъ безъ осадка. Если же окисленіе производилось въ маленькой колбѣ, то сперва жидкость переливалась въ большую, а потомъ маленькая колба споласкивалась нѣсколько разъ небольшимъ количествомъ воды (тоже около 50—75 куб. цент.). По раствореніи ртутной соли и охлажденіи раствора, можно было уже немедленно приступить къ нейтрализаціи и перегонкѣ; если же почему либо требовалось отложить эту операцію, то колба съ кислою жидкостію, чтобы устранить возможность поглощенія амміака изъ воздуха, ставилась на неопредѣленное время подъ колоколъ, погруженный въ чашку со слабой сѣрной кислотой.

Перегонка. При установкѣ перегонки надо было удовлетворить нѣсколькимъ требованіямъ: 1) осторожно и безъ потери амміака нейтрализировать кислоту съ прибавленіемъ лишь небольшаго избытка щелочи, — иначе нельзя было вовсе разсчи-

тывать на спокойную перегонку; 2) надо было избѣжать толчковъ при перегонкѣ и добиться спокойнаго, ровнаго кипѣнія щелочной жидкости безъ прибавленія цинка и, если можно, безъ помощи притока пара и наконецъ 3) избѣгнуть возможности попаданія брызгъ щелочной жидкости въ отводящую трубку и пріемникъ.

Я поступалъ слѣдующимъ образомъ: Къ большой длинногорлой круглой колбѣ, не рѣдко къ той самой, въ которой сдѣлано было разложеніе, пригонялась плотно резиновая пробка съ двумя отверстіями: черезъ одну шла почти до дна колбы предохранительная воронка (Welter'a), черезъ другую проходила стеклянная трубка, сообщающая колбу со змѣевикомъ. Эта трубка поднималась постепенно къ змѣевику и соединялась съ нимъ крѣпко привязанною къ нему резиновою пробкою. Трубка эта недалеко отъ перегонной колбы прерывалась короткой толстой, плотно обхватывающей её, резиновой трубкой. Это дѣлалось для большей подвижности перегонной колбы, чтобы можно было свободно взбалтывать колбу, не разъединяя ея изъ связи со змѣевикомъ и пріемникомъ.

Только послѣ того, какъ большая колба была плотно закрыта пробкой и совершенно установленна для перегонки, а въ пріемникъ налита титрованная кислота, я приступалъ къ нейтрализаціи жидкости въ колбѣ постепеннымъ прибавленіемъ щелочи—крѣпкаго раствора ѣдкаго кали (1 ч. на 2 ч. воды),—всегда черезъ предохранительную воронку, чтобы избѣжать возможной подъ конецъ насыщенія потери амміака. Такъ какъ кислота при окисленіи вещества всегда нагрѣвалась очень сильно, и при томъ различно долго, то никакъ нельзя было знать, сколько именно ея укипѣло, а также—опредѣлить впередъ, сколько нужно щелочи для ея нейтрализаціи. Разницы, сравнительно съ количествомъ щелочи, требуемымъ для насыщенія не кипѣвшихъ 20 куб. цент. смѣси сѣрной кислоты, получались иногда очень значительныя, доходившія до $^1/_3$ и даже до $^1/_2$ всего количества щелочи. Поэтому нужно было какимъ либо способомъ уловить въ закрытой колбѣ моментъ нейтра-

лизаціи и прилить послѣ того еще небольшой избытокъ щелочи. Индикаторы, прилитые къ кислотѣ еще до прибавленія щелочи, оказались не удовлетворяющими цѣли. Либо обильный осадокъ, образующійся въ кисломъ растворѣ ртутной соли по мѣрѣ прибавленія щелочи, увлекалъ съ собой все растворенное красящее вещество, и жидкость еще до наступленія щелочной реакціи обезцвѣчивалась, — либо кромѣ того индикаторъ разрушался при высокой температурѣ, развивавшейся даже при осторожномъ, постепенномъ прибавленіи щелочи. Брошенныя въ колбу лакмусовыя бумажки тоже не удовлетворяли цѣли, такъ какъ онѣ закрывались обильнымъ бѣлымъ осадкомъ. Поэтому я остановился на слѣдующемъ пріемѣ. Съ помощью кольца изъ платиновой проволоки, надѣваемаго на нижній конецъ предохранительной воронки, я привѣшивалъ къ послѣдней нѣсколько реактивныхъ бумажекъ на такой высотѣ, чтобы онѣ частью касались жидкости. Приливая щелочь черезъ предохранительную воронку по частямъ, и осторожно побалтывая колбу послѣ каждой прилитой порціи, я всегда легко могъ узнать (по реактивнымъ бумажкамъ) наступленіе щелочной реакціи и тогда прибавить еще небольшой излишекъ (10—15 куб. цент., на глазъ).

Далѣе слѣдовало разрушеніе меркуроамидныхъ соединеній — осажденіемъ всей ртути сѣрнистымъ каліемъ [1]). Зная, сколько было взято ртути и опредѣливъ титръ раствора сѣрнистаго калія, я прибавлялъ втрое больше, чѣмъ сколько требовалось для осажденія всей ртути. Вслѣдствіе большой насыщенности раствора сѣрнистаго калія, это составляло всего 4 куб. цент.

Послѣ прибавленія этого раствора черезъ предохранительную воронку, бѣлый ртутный осадокъ въ колбѣ чернѣетъ лишь

---

[1]) Чтобы не имѣть дѣла съ продажнымъ препаратомъ (онъ оказался не чистъ), мною былъ приготовленъ растворъ сѣрнистаго калія продолжительнымъ пропусканіемъ сѣроводорода черезъ крѣпкій растворъ ѣдкаго кали (1 ч. на 2 ч. воды), а содержаніе въ немъ сѣрнистаго металла я опредѣлялъ посредствомъ титрованія растворомъ уксуснокислаго свинца въ щелочи, что идетъ быстро и легко.

на мѣстѣ соприкосновенія съ сѣрнистымъ каліемъ, а потому для разложенія всѣхъ амидныхъ соединеній необходимо энергичными вращательными движеніями колбы, не разнимая ея изъ связи съ другими частями перегоннаго прибора, тщательно размѣшать все содержимое ея,—иначе на осажденіе всей ртути нельзя разсчитывать.

Предложенное Kjeldahl'емъ прибавленіе цинка къ щелочному раствору оказалось, какъ мы видѣли выше, не особенно благопріятнымъ и вызвало во многихъ желаніе обойти его. По вышеуказаннымъ причинамъ, я вовсе не употреблялъ цинка.

Хотя Wilfarth и утверждаетъ, что слабо ущелоченный растворъ со ртутнымъ осадкомъ хорошо кипитъ при перегонкѣ, однако у меня кипѣніе при этихъ условіяхъ большею частію шло съ сильными толчками, а иногда настолько бурно, что надо было прекращать перегонку. Предложенное Petri и Lehmann'омъ, а еще раньше указанное Rüdorff'омъ (38) средство для избѣжанія толчковъ при кипѣніи щелочныхъ, выдѣляющихъ амміакъ растворовъ—пропусканіе водянаго пара—хотя и устраняетъ толчки, но усложняетъ перегонку, такъ какъ при этомъ необходимо поддерживать два огня. Пропусканіе промытаго сѣрной кислотой воздуха черезъ кипящую смѣсь съ помощью аспиратора, пожалуй, нѣсколько и проще, но имѣетъ то неудобство, что, какъ мнѣ показалъ опытъ, можетъ при извѣстныхъ условіяхъ увлекать съ собой перегоняемый амміакъ. Можно устранить появленіе толчковъ и добиться ровнаго, спокойнаго кипѣнія даже при очень сильномъ огнѣ весьма простымъ средствомъ—прибавленіемъ къ кипятимой смѣси порошка талька, какъ это было указано покойнымъ Бутлеровымъ. Порошокъ этотъ не содержитъ и слѣдовъ азота. Я прибавлялъ—отмѣриваніемъ—полный маленькій тигелёкъ (около 3-хъ граммъ) на каждую перегонку (послѣ разбавленія кислоты водой, до прилитія щелочи).

При перегонкѣ колба устанавливалась косо, чтобы брызги

кипящей щелочи не могли попасть въ горло, и по окончаніи перегонки, я удостовѣрялся каждый разъ, что горло колбы совершенно чисто, конечно за исключеніемъ самой нижней ея части. Нагрѣваніе производилось при посредствѣ проволочной сѣтки, и такъ какъ колба была нагрѣта отъ смѣшенія щелочи съ кислотой, то было возможно съ самаго же начала пустить довольно сильный огонь. Черезъ 5 минутъ жидкость уже закипала, и тогда огонь регулировался такимъ образомъ, чтобы поддерживать сильное кипѣніе. Толчки появлялись лишь къ самому концу перегонки, когда жидкость успѣвала очень значительно сгуститься; случалось же не рѣдко, что жидкость вплоть до конца перегонки кипѣла совершенно ровно. Если иногда и бывали толчки во время самой перегонки, то лишь легкіе, незначительные.

Перегонка шла при сильномъ огнѣ быстро. Въ теченіе $^1/_2$ часа перегонялось въ пріемникъ около 150 куб. цент. изъ 200—250 куб. цент. Пріемникомъ служила Эрленмейеровская плоскодонная коническая колба, вмѣстимостію въ 300 съ лишнимъ куб. цент.; въ нее до начала перегонки приливалось 20 куб. цент. — всегда одно и то-же количество — титрованной сѣрной кислоты, соотвѣтствовавшихъ болѣе чѣмъ 100 миллиграммамъ азота (109,842 milligr. N). Пріемникъ замыкался пробкой съ двумя отверстіями: черезъ одно изъ нихъ онъ сообщался короткой колѣнчатой трубкой съ наружнымъ воздухомъ, черезъ другое проходила въ колбу вертикальная трубка изъ змѣевика, оканчивавшаяся на 1—2 цент. надъ уровнемъ жидкости въ пріемникѣ. Мнѣ тоже пришлось убѣдиться, что при такомъ устройствѣ пріемника амміака не пропадаетъ, ибо онъ поступаетъ въ пріемникъ не въ газообразномъ видѣ, а растворенный въ водѣ. Смоченныя водой красныя лакмусовыя бумажки, повѣшенныя въ пріемникѣ близь отверстія приводящей трубки, оставались красными до самаго наступленія перегонки воды и лишь тогда измѣнялись въ цвѣтѣ. Кромѣ того, многократное соединеніе колѣнчатой трубки пріемника съ Will-Varrentrapp'овской трубкой, содержащей растворъ фе-

нолфталеина, ни разу не давало даже минимальнаго окрашиванія.

Иногда перегнавъ около 150 куб. цент., я прибавлялъ въ перегонную колбу еще 100 куб. цент. воды и перегонялъ и ихъ въ тотъ же пріемникъ — результатъ параллельныхъ анализовъ получался совершенно тотъ-же, такъ что перегонка 150 куб. цент. изъ приблизительно 200—250 куб. цент. должна считаться достаточной.

Перегонъ всегда имѣлъ сѣроводородный запахъ, былъ не всегда абсолютно прозраченъ и очень часто содержалъ на днѣ тяжелый черный осадокъ въ весьма небольшомъ количествѣ. Осадокъ этотъ оказался по анализу сѣрнистою ртутью. Это, несомнѣнно, не механически увлеченная изъ перегонной колбы сѣрнистая ртуть, такъ какъ и при абсолютно спокойномъ кипѣніи можно было все таки найти его въ пріемникѣ. Происхожденіе осадка слѣдующее: Въ перегонной колбѣ происходитъ возстановленіе ртути, что видно уже изъ нерѣдко находимыхъ на днѣ колбы блестящихъ порядочной величины шариковъ металлической ртути; ртуть же, какъ извѣстно, перегоняется съ парами воды; въ присутствіи же сѣроводорода понятно при этомъ и образованіе сѣрнистой ртути.

Титрованіе. Большое удобство представляетъ то обстоятельство, что титрованіе можетъ быть производимо прямо въ пріемникѣ. Для большей точности результатовъ анализа слѣдуетъ всегда титровать все количество перегона заразъ, а не часть его, потому что такимъ образомъ не умножается возможная погрѣшность анализа.

Титръ сѣрной кислоты, приливаемой въ пріемникъ—всегда въ количествѣ 20 куб. центим. передъ началомъ перегонки—я бралъ около $^2/_5$ нормальной. Титръ этотъ, установленный нѣсколькими тщательными вѣсовыми опредѣленіями баритомъ, оказался = 0,019675, такъ что 20 куб. цент. соотвѣствовали 109,842 milligr. азота. Растворъ ѣдкаго натра, которымъ я титровалъ свободную кислоту пріемника, былъ приблизительно

вдвое слабѣе. Изъ имѣвшихся у меня двухъ растворовъ ѣдкаго натра, одного требовалось для усредненія 20 куб. цент. только что указанной кислоты 44,2 куб. цент., другаго 36,7 куб. цент., такъ что 1 куб. цент. перваго соотвѣтствовалъ 2,495 milligr. азота, а 1 куб. цент. другаго 2,997 milligr. азота.

Выборъ указателей (индикаторовъ) для титрованія перегона былъ довольно ограниченный, такъ какъ желательно было титровать на холоду, что имѣетъ громадное практическое преимущество предъ титрованіемъ при кипяченіи, на огнѣ. Присутствіе въ перегонѣ сѣроводорода исключаетъ при титрованіи на холоду возможность пользованія лакмусомъ, равно какъ большинствомъ новыхъ индикаторовъ; по этому выборъ остается лишь между весьма немногими указателями. Многократные провѣрочные опыты показали мнѣ, что при данныхъ условіяхъ превосходные результаты даетъ титрованіе кошенилью (смотри Luckow, 27). Приготовленный изъ настоя трехъ граммъ истолченной кошенили въ $^1/_4$ литра слабаго спирта (1 ч. алкоголя на 3—4 ч. воды) и профильтрованный черезъ шведскую бумагу, растворъ кошенили держится хорошо и даетъ очень рѣзкую, чувствительную реакцію, такъ же легко уловимую при ламповомъ, какъ и при дневномъ свѣтѣ.

Чтобы опредѣлить, не было ли въ моихъ реактивахъ азота, я продѣлалъ нѣсколько разъ весь ходъ анализа, отъ начала до конца, только безъ изслѣдуемаго вещества и опредѣлялъ, по окончаніи, сколько требуется титра ѣдкаго натра для нейтрализаціи прилитыхъ въ пріемникъ 20 куб. цент. титрованной сѣрной кислоты. При подобныхъ опытахъ у меня вовсе не получилось азота, — мои реактивы не содержали его совсѣмъ

Еще нѣсколько словъ о самомъ способѣ вообще. На окисленіе требуется не болѣе $1^1/_2$ часа, а послѣ окисленія на перегонку и титрованіе лишь 1 часъ, слѣдовательно весь анализъ оканчивается самое большое въ $2^1/_2$ часа. Къ этому

нужно прибавить, что анализъ можно вести съ перерывами безъ малѣйшаго ущерба для результатовъ: какъ мы видѣли выше, по окисленіи вещества, можно производить перегонку хоть черезъ недѣлю, точно также титрованіе послѣ перегонки можно отложить хоть на 24 часа.

Окисленіе въ присутствіи окисла металла (способъ Kjeldahl-Wilfarth'a) представляетъ сравнительно съ окисленіемъ по первоначальнымъ указаніямъ Kjeldahl'я такія существенныя преимущества, что уже по этому одному способъ Kjeldahl-Wilfarth'a несомнѣнно выгоднѣе сочетанія первоначальнаго способа Kjeldahl'я съ азотометрическимъ. Но если бы даже окисленіе въ присутствіи окисла металла можно было соединить съ азотометрическимъ способомъ, — что пока еще не сдѣлано, — то и тогда преимущество все таки оставалось бы за способомъ Kjeldahl-Wilfarth'a. Такъ какъ этотъ послѣдній способъ уже черезъ 1 часъ по окончаніи окисленія даетъ готовый результатъ анализа и результатъ чрезвычайно точный, то едва ли и тогда былъ бы поводъ замѣнить перегонку и титрованіе азотометрическимъ опредѣленіемъ, при которомъ берется лишь $^1/_{10}$ часть первоначально взятой для анализа навѣски, выжидается время для отчитыванія, требуется барометръ etc.

Можно смѣло утверждать, что способъ Kjeldahl-Wilfarth'a при замѣчательной точности результатовъ такъ простъ и такъ мало требуетъ времени, что онъ несомнѣнно можетъ удовлетворить самымъ строгимъ требованіямъ и вполнѣ приложимъ даже къ скромной обстановкѣ. Кромѣ змѣевика, плоскодонной колбы, пипетки, бюретки и колбъ для окисленія ничего не требуется. Расходы на анализы сводятся на фосфорный ангидридъ и главнымъ образомъ на ѣдкій кали (1 фунтъ kalii caustici depurati фабрики Schering'a стоитъ здѣсь у дрогистовъ 80 коп.). При употребленіи *чистаго* ѣдкаго кали, анализъ обходится круглымъ счетомъ въ 15—16 коп.

Выборъ препаратовъ для анализовъ былъ до нѣкоторой степени случайный: частью это были химически чистыя тѣла,

предоставленныя мнѣ многоуважаемымъ Павломъ Александровичемъ Лачиновымъ. Тѣла, за чистоту которыхъ у меня имѣются наибольшія гарантіи, это мочевина, діацетонаминъ, аспарагинъ, бензоилтолуидинъ и нашатырь (взятый для контроля); полагаю, что чиста была и гиппуровая кислота. Изъ нихъ, діацетонаминъ и аспарагинъ были анализированы мною и по Дюма [1]).

Кромѣ мочевины и производнаго ея — аллантоина, таблица содержитъ почти одинаковое число тѣлъ жирнаго и ароматическаго ряда: аминовъ и амидокислотъ.

---

[1]) Получено 6,47 % и 18,89 % азота.

	НАВѢСКА.	A. теорія.	C.	B. анализъ.
Мочевина	0,2182	101,83	=	101,86
	0,1611	75,18	— 0,3	74,91
	0,1692	78,96	— 0,2	78,78
	0,1427	60,60	+ 0,1	60,67
Аллантоинъ	0,2330	82,6	— 0,5	82,1
	0,1934	68,5	— 0,3	68,2
Кислый щавелевокислый діацетонаминъ	0,2473	15,5	+ 0,4	15,9
	0,2229	14,0	+ 0,3	14,3
	0,2621	16,5	+ 0,3	16,8
	0,1532	9,6	+ 0,1	9,7
Аспарагинъ	0,3322	62,0	— 0,3	61,7
	0,3310	61,8	— 0,1	61,7
	0,3307	61,7	— 0,5	61,2
	0,3310	61,8	— 0,6	61,2
Лейцинъ	0,1297	13,9	+ 0,1	14,0
Тирозинъ	0,3150	24,4	+ 0,6	25,0
	0,2279	17,6	+ 0,4	18,0
Гиппуровая кислота	0,2473	19,3	+ 0,5	19,8
	0,1841	14,4	+ 0,4	14,8
Бензоилтолуидинъ	0,3154	20,9	— 0,4	20,5
Ацетанилидъ	0,4004	41,5	+ 0,2	41,7
Нашатырь	0,3297	87,3	+ 0,4	87,7

A = Количество миллиграммовъ азота въ навѣскѣ по теоріи.
B = Количество миллиграммовъ азота въ навѣскѣ по анализу.
C = Разница между B и A, т. е. погрѣшность анализа въ миллиграммахъ азот

акую часть всего азота авѣски составляетъ порѣшность анализа (C : A.)		% содержаніе азота въ веществѣ по теоріи.	% содержаніе азота въ веществѣ по анализу.	Разница въ % азота между теоріей и анализомъ.	
=	Приблизительно. =	46,67	46,68	0,01	Наибольшая.
(0,3 : 75,18)	1/250		46,50	0,17	менѣе 0,2%
(0,2 : 78,96)	1/400		46,56	0,11	
(0,1 : 60,60)	1/600		46,70	0,03	
(0,5 : 82,6)	1/150	35,44	35,26	0.18	0,2%
(0,3 : 68,2)	1/200		35,24	0,20	
(0,4 : 15,5)	1/40	6,28	6,44	0,16	менѣе 0,2%
(0,3 : 14,0)	1/40		6,41	0.13	
(0,3 : 16,5)	1/50		6,40	0,12	
(0,1 : 9,6)	1/100		6,31	0,03	
(0,3 : 62,0)	1/200	18,67	18,56	0,11	менѣе 0,2%
(0,1 : 61,8)	1/600		18,63	0,04	
(0,5 : 61,7)	1/100		18,50	0,17	
(0,6 : 61,8)	1/100		18,48	0,19	
(0,1 : 13,9)	1/100	10,69	10,78	0,09	0,1%
(0,6 : 24,4)	1/40	7,73	7,93	0,20	болѣе 0,2%
(0,4 : 17.6)	1/40		7,99	0,26	
(0,5 : 19,3)	1/40	7,82	8,01	0,19	0,2%
(0,4 : 14,4)	1/35		8,03	0,21	
(0,4 : 20,9)	1/50	6,63	6,51	0,12	менѣе 0,2%
(0,2 : 41,5)	1/200	10,37	10,42	0,05	менѣе 0,1%
(0,4 : 87,3)	1/200	26,17	26,34	0,17	менѣе 0,2%

Доказательствомъ тому, что весь азотъ изслѣдуемаго вещества дѣйствительно переходитъ въ амміакъ, т. е. что перегоняемый послѣ окисленія вещества амміакъ образуется изъ *всего* азота вещества, служатъ не только самые результаты анализовъ, но и параллельные опыты съ нашатыремъ. Сравнивая результаты анализа вещества, содержащаго весь азотъ въ видѣ амміака (напр. нашатырь), слѣдовательно требующаго для опредѣленія содержанія въ немъ азота лишь перегонки и титрованія, съ результатами анализовъ веществъ, азотъ которыхъ надо окисленіемъ предварительно перевести въ амміакъ, мы видимъ, что уклоненія анализовъ отъ теоріи лежатъ и въ томъ и въ другомъ случаѣ совершенно въ однихъ и тѣхъ же предѣлахъ погрѣшностей; этого, конечно, не могло бы быть, если бы при окисленіи часть азота терялась, не переходила въ амміакъ.

Это приводитъ насъ къ выводу, что погрѣшности анализовъ по способу Kjeldahl-Wilfarth'a обусловлены лишь перегонкой и титрованіемъ, и вслѣдствіе этого представляютъ величины небольшія и лежащія въ опредѣленныхъ, тѣсныхъ границахъ (лишь десятыя доли одного миллиграмма азота на каждый анализъ).

Дѣйствительно, таблица показываетъ, что между требуемымъ теоріей и полученнымъ по анализу абсолютнымъ количествомъ азота разница была въ среднемъ 0,3 milligr. и ни разу не превышала 0,6 milligr. Даже при малыхъ количествахъ полученнаго азота уклоненія лежали въ этихъ предѣлахъ.

Какъ отразится погрѣшность опредѣленія на результатѣ анализа, будетъ главнымъ образомъ зависѣть отъ количества полученнаго азота. Бѣдно ли, багато ли азотомъ само анализируемое вещество, но чѣмъ больше было *въ навѣскѣ* азота, тѣмъ анализъ будетъ точнѣе.

Естественно, что если напр. при анализѣ получилось 60 и болѣе миллиграммовъ азота, то ошибка не могла превышать 0,6 : 60 = $^1/_{100}$ абсолютнаго количества азота въ навѣскѣ и

слѣдовательно $^1/_{100}$ части числа, выражающаго процентное содержаніе азота въ веществѣ. Если опять таки при какомъ нибудь анализѣ найдено вдвое меньше, т. е. лишь 30 миллиграммъ азота, то предѣльная погрѣшность анализа *могла* быть уже вдвое больше 0,6 : 30 = $^2/_{100}$.

Указанные предѣлы погрѣшностей характеризируютъ точность способа. Ясно, что при анализахъ, дающихъ гораздо меньше, чѣмъ 30 — 60 milligr. азота, погрѣшность *можетъ* быть больше указанной и потому должно избѣгать анализовъ, дающихъ столь минимальныя количества азота; но что и при нихъ *возможны* очень хорошіе результаты, показываютъ приведенные въ таблицы анализы діацетонамина, лейцина, бензоилтолуидина. Наоборотъ можно увеличить точность результатовъ и уменьшить предѣлы ошибокъ, если брать навѣску съ большимъ количествомъ азота, что для тѣлъ богатыхъ азотомъ не представитъ ни малѣйшей трудности [1]).

Прилагаю еще нѣсколько анализовъ мочи и молока. Насколько полученныя при анализахъ количества соотвѣтствуютъ *всему* количеству азота во взятыхъ объемахъ названныхъ веществъ, могутъ показать лишь параллельные анализы по Дюма, хотя ни въ молокѣ ни въ мочѣ нѣтъ тѣлъ, которыя могли бы считаться труднѣе анализируемыми, чѣмъ нѣкоторые изъ показанныхъ въ предъидущей таблицѣ; что же касается согласія анализовъ между собою, то оно и тутъ такое же полное, какъ и съ чистыми тѣлами. Не смотря на отмѣриваніе, а не отвѣшиваніе, мочи и молока, разница между анализами равныхъ количествъ того-же молока или той же мочи лежитъ въ предѣлахъ 0,3 — 0,6 milligr. азота.

---

[1]) Такъ напр. мочевина уже при навѣскѣ въ 0,3 даетъ около 120 milligr. азота, слѣдовательно предѣльная ошибка составитъ лишь 0,6 : 120 = $^1/_{200}$ всего количества азота навѣски и такую же часть процентнаго содержанія азота въ мочевинѣ, т. е. возможная погрѣшность анализа, несмотря на 46,67 % азота въ мочевинѣ, будетъ не свыше $^1/_{200}$. 46,67 = около 0,2 % азота.

	Получено азота въ миллиграммахъ.	Наибольшая разница между анализами въ миллиграммахъ азота.	Найденное процентное содержаніе азота.	Наибольшая разница въ процентномъ содержаніи азота между отдѣльными анализами:
Молоко.				
5 куб. цент.	29,9	0,3	0,598	Менѣе 0,01% азота при общемъ содержаніи въ 0,6% азота въ молокѣ.
5 » »	29,9		0,598	
5 » »	30,2		0,604	
5 » »	30,2		0,604	
Моча.				
5 куб. цент.	39,2	0,5	0,784	Равна 0,01% азота при общемъ содержаніи въ 0,8% азота въ мочѣ.
5 » »	38,9		0,778	
5 » »	39,4		0,788	
Моча.				
5 куб. цент.	38,5	0,1	0,770	Менѣе 0,01% азота при общемъ содержаніи въ 0,8% азота въ мочѣ.
5 » »	38,5		0,770	
5 » »	38,4		0,768	
Моча.				
5 куб. цент.	19,48	0,5	0,390	Равна 0,01% азота при общемъ содержаніи въ 0,4% азота въ мочѣ.
5 » »	19,13		0,383	
5 » »	18,98		0,380	
5 » »	18,98		0,380	

ЛИТЕРАТУРА [1]).

1. **C. Arnold.** Die Kjeldahlsche Methode der Stickstoffbestimmung. Archiv der Pharmacie (3 R.) 33, 177.
2. **C. Arnold.** Ueber die Anwendbarkeit der Kjeldahlschen Methode der Stickstoffbestimmung bei Stoffwechseluntersuchungen. Jahresbericht der Thierarznei-Schule zu Hannover, pro 1885. (*Реф.* Zeitschr. f. analyt. Chem. 25, 454).
3. **C. Arnold.** Repert. d. analyt. Chem. 4, 97. (*Реф.* Zeitschr. f. analyt. Chem. 25, 454.)
4. **C. Arnold.** Die Kjeldahlsche Methode der Stickstoffbestimmung. Chemisches Centralblatt (3 F.) 17, 337.
5. **C. Arnold.** Die allgemeine Anwendbarkeit der Kjeldahlschen Stickstoffbestimmungsmethode. Archiv der Pharmacie (3 R.) 24, 785.
6. **A. v. Asboth.** Ueber allgemeinere Anwendung der Kjeldahlschen der Stickstoffbestimmung. Chemisches Centralblatt (3 F.) 17, 161.
7. **E. Balcke.** Wochenschrift für Brauerei 1, № 11. (*Реф.* Zeitschr. f. analyt. Chem. 25, 149).
8. **E. Bauer.** Zur Kjeldahlschen Stickstoffbestimmung Zeitschr. f. angewandte Chemie 88, 11.
9. **K. Bohland.** Ueber die Bestimmung des Stickstoffs im Hundeharn. Archiv f. d. ges. Physiologie 37, 423.

[1]) Хотя прилагаемый перечень литературы способа Kjeldahl'я (въ этомъ перечнѣ поименованы нѣкоторыя не прямо сюда относящіяся работы) вовсе не имѣетъ притязаній на полноту, но я все таки надѣюсь, что едва ли упущены существенныя, важныя работы. Французская литература, къ сожалѣнію, была мнѣ мало доступна, а о работахъ по этому вопросу соотечественниковъ Kjeldahl'я, датскихъ изслѣдователей, мнѣ ничего неизвѣстно. Относительно работъ прочитанныхъ не въ оригиналѣ, указаны журналы, въ которыхъ онѣ реферированы.

10. **E. Bohlig.** Löslichkeit des Glases. Zeitschr. f. analyt. Chemie 23, 518.

11. **E. Bosshard.** Zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl. Zeitschr. f. analyt. Chemie 24, 191.

12. **C. Brunnemann & F. Seyfert.** Chemikerzeitung 8, 1820. (*Peſ.* Zeitschr. f. analyt. Chemie 25, 426).

13. **G. Czeczetka.** Kjeldahlsche Stickstoffbestimmungsmethode Monatshefte der Chemie 6, 63.

14. **F. W. Dafert.** Sitzungsberichte der Niederrheinischen Geselsch. f. Natur- und Heilkunde in Bonn, pro 1884. (*Peſ.* Zeitschr. f. analyt. Chemie 24, 454).

15. **F. W. Dafert.** Beiträge zur Kenntniss des Kjeldahlschen Stickstoffbestimmungsverfahrens. Landwirthschaftl. Versuchstationen 34, 311.

16. **E. Dannenberg.** Das Stossen bei Destillationen Pharm. C. H., 28, 536. (*Peſ.* Chemisches Centralblatt (3 F.) 18, 1,425).

17. **L. Garnier.** Journ. de Pharm. et de Chimie (5) 15, 557.

18. **Heffter Hollrung & Morgen.** Chemikerzeitung 8, 432. (*Peſ.* Zeitschr. f. analyt. Chemie 23, 553).

19. **A. Hirschler.** Beiträge zur Analyse der Stickstoffhaltigen Substanzen des Thierkörpers. Zeitschr. f. physiolog. Chemie, 11, 25.

20. **M. Jodlbauer.** Die Bestimmung des Stickstoffes nach der Kjeldahlschen Methode. Chemisches Centralblatt (3 F.) 17. 433.

21. **I. Kjeldahl.** Neue Methode der Bestimmung des Stickstoffs in organischen Körpern. Zeitschrift f. analyt. Chemie 22, 366.

22. **Kreusler & Henzold.** Ueber die alkolische Reaction des Glases, als Fehlerquelle der Analysen etc., Ber. der deutsch. Chem. Ges. in Berlin 17, 34.

23. **U. Kreusler,** Digestionsofen zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl, Zeitschrift f. analyt. Chemie 24, 393.

24. **U. Kreusler,** Beiträge zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs. Landwirthschaftl. Versuchstat. 31, 269 (207).

25. **P. Kulisch,** Ueber die Bestimmung des Stickstoffs in Wein, Most und in der Hefe. Zeitschrift f. analyt. Chemie 25, 149.

26. **L. Lenz,** die Bestimmung des Stickstoffs nach der Methode von Kjeldahl. Zeitschrift f. analyt. Chemie 26, 590.

27. **C. Luckow,** Journ. f. pract. Chemie 84, 424 (*Peß.* Zeitschrift f. analyt. Chemie 1, 386).

28. **Märcker**, Zeitschrift f. Spiritusindustrie 8, 223 (*Peß.* Zeitschrift f. analyt. Chemie 25, 152).

29. **Morgen,** Chemikerzeitung, 7 № 25 (*Peß.* Zeitschrift f. analyt. Chemie 25, 149).

30. **Petri & Lehmann,** Zur Bestimmung des Gesammtstickstoffs in Harn, Zeitschrift f. physiolog. Chemie 8, 200.

31. **Th. Pfeiffer & T. Lehmann**, Notiz zur Kjeldahlschen Stickstoffbestimmungsmethode. Zeitschrit. f. analyt. Chemie 24, 388.

32. **E. Pflüger & Bohland,** Ueber die Bestimmung des Stickstoffs in menschlichen Harne, Archiv f. die gesammte Physiologie 36, 102.

33. **E. Pflüger & Bohland,** Archiv f. d. gesammte Physiologie 35, 454.

34. **O. Reitmair & Stutzer,** Ueber Wilfarth—Kjeldahlsche Methode. Repert f. analyt. Chemie 5, 232. (*Peß.* Zeitschrift f. analyt. Chemie 25, 582).

35. **O Reitmair,** Ueber die Analyse der salpeterhaltigen Düngemittel. Repert f. anal. Chemie 5, 262. (*Peß.* Zeitschrift f. analyt. Chemie 25, 583).

36. **A. Rindel & T. Hannin,** Zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl's Methode. Zeitschrift f. analyt. Chemie 25, 155.

37. **Rube**, Zur Bestimmung des Stickstoffs. Zeitschrift f. analyt. Chemie 23, 43.

38. **Rüdorff**, (*Peß.* Zeitschrift f. analyt. Chemie 12, 440).

39. **Schlösing,** Grandeau, Handbuch f. Agriculturchem. Analysen p. 154, Thaer—Ausgabe (*Peß.* R. Fresenius, Anleit z. qual. Chemie, Analyse II, 681).

40. **S. Schmitz**, Zur Bestimmung des Stickstoffs in Steinkohle & Coke. Zeitschrift f. analyt. Chemie 25, 314.

41. **E. Schultze,** Untersuchung über Amidosäuren, welche bei der Zersetzung der Eiweissstoffe entstehen. Zeitschrift f. physiol. Chemie 9, 63.

42. **J. Stebbins,** Journ. Amer. Chemie Soc. 7, 108. (*Peß.* Zeitschrift f. analyt. Chemie 25, 575).

43. **A. Stutzer & O. Reitmair.** Modificirte Form der Kjeldahl'schen Methode Chemikerzeitung, 1885, № 76. (*Реф.* Zeitschrift f. analyt. Chemie 25, 315.

44. **A. Stutzer & O. Reitmair,** Die Bestimmung des Stickstoffs in salpeterhaltigen Düngstoffen, Repert. f. anal. Chemie 7, 4. (*Реф.* Chemisches Centralblatt (3 F) 18, 150).

45. **R. T. Thomson,** Transact. Philosoph. Society of Glasgow, 1883 (*Реф*: Zeitschrift f. Analyt. Chemie 24, 222).

46. **R. T. Thomson,** Journ. Soc. chem. Ind. 6, 195 1887. (*Реф*: Chemisches Centralblatt, (3 T) 18, 576).

47. **K. Ulsch,** Kjeldahl-Wilfarth'sche Methode. Zeitschr. f. d. gesammte Brauwesen 1886, 81. (*Реф:* Zeitschr. f. analyt. Chemie 25, 579).

48. **K. Ulsch,** Notizen zur Kjeldahlschen Stickstoffbestimmungsmethode, Zeitschrift f. das gesammte Brauwesen 1887, 3—4 (*Реф:* Chemisches Centralblatt (3 T) 18, 284).

49. **R. Warington,** Chemical News. 52, 162.

50. **V. Wartha,** Ber. d. deutsch. Chem. Gesellsch. in Berlin 1876, 217).

51. **H. Weiske,** Zur Bestimmung des Stickstoffs im Harne der Pflanzenfresser und in der Milch, Landwirthsch. Versuchstat 33, 305.

52. **H. Wilfarth,** Eine Modification der Kjeldahlschen Stickstoffbestimmungsmethode. Chemisches Centralblatt, (3 F), 16, 17.

53. **H. Wilfarth,** Eine Modification der Kjeldahlschen Stickstoffbestimmungsmethode. Zweite Mittheilung. Chemisches Centralblatt (3 F), 16, 113.

54. **H. B. Yardley,** Chemical News, 52, 220.

55. **А. П. Бородинъ,** Упрощенный азотометрическій способъ опредѣленія мочевины и азота etc. С.-Петербургъ, 1886 г.

56. **В. Густавсонъ,** Опредѣленіе азота въ органическихъ соединеніяхъ Кьельдаля. Журналъ русскаго Физико-Химич. Общ. XVII, 68.

57. **С. Колотовъ,** Объ отношеніи оксиметилена въ аминамъ. Журналъ русскаго Физико-Химич. Общ. XVII, 229.

58. **А. П. Коркуновъ** и **М. Г. Курловъ**, Кьельдаль-Бородинскій способъ опредѣленія азота органическихъ веществъ. Врачъ, 1885 № 5.

59. **М. Г. Курловъ**, Объ усредненіи ѣдкимъ натромъ вмѣсто соды въ Кьельдаль-Бородинскомъ способѣ опредѣленія азота. Врачъ, 1885 № 21.

60. **И. Маліевъ**, Геннингеръ-Бородинскій способъ опредѣленія всего азота мочи. С.-Петербургъ, 1884. Диссертація.

61. **Д. П.** и **И. П. Павловы.**
Журналъ русскаго Физико-Химич. Общ. XVI, 189.

ПОЛОЖЕНІЯ.

1. Способъ Kjeldahl-Wilfarth'а допускаетъ много видоизмѣненій соотвѣтственно спеціальнымъ условіямъ.

2. Разложеніе стекла во время перегонки не вліяетъ на точность способа Kjeldahl-Wilfarth'а.

3. Способъ Дюма и въ новѣйшихъ усовершенствованіяхъ очень сложенъ и едва ли можетъ быть примѣняемъ для клиническихъ цѣлей.

4. Обширная критическая работа Dafert'а о способѣ Kjeldahl'я и его видоизмѣненіяхъ не имѣетъ практическаго значенія.

5. Сущность реакціи на которой основанъ способъ Kjeldahl'я, остается пока темною.

6. Способъ Kjeldahl-Wilfarth'а имѣетъ несомнѣнныя преимущества передъ сочетаніемъ способа Kjeldahl'я съ азотометрическимъ.

CURRICULUM VITAE:

Петръ Михайловичъ Аргутинскій-Долгорукій родился въ 1850 году, въ Тифлисѣ. Въ 1863 году, поступилъ въ V-й классъ Тифлисской Классической гимназіи; окончилъ въ ней курсъ въ 1868 году. Въ 1871 году поступилъ на медицинскій факультетъ Гейдельбергскаго университета. Слушалъ затѣмъ лекціи въ Страсбургѣ, Вюрцбургѣ, Лейпцигѣ и Галле.

Въ 1878 году выдержалъ экзаменъ на степень доктора медицины въ Дерптскомъ университетѣ; 15 апрѣля 1879 года поступилъ на государственную службу, на которой находился до 20 мая 1884 года, сначала Врачемъ для командировокъ при Главномъ Военно-Медицинскомъ управленіи, потомъ младшимъ врачемъ 89-го пѣхотнаго Бѣломорскаго полка.

Съ 1879 года до закрытія Женскихъ Врачебныхъ Курсовъ состоялъ ассистентомъ на курсахъ К. А. Раухфуса. Съ 1886 г. по сіе время состоитъ врачемъ при Дѣтской больницѣ Принца Ольденбургскаго.

Кромѣ заграничной Диссертаціи „Beiträge zur Histologie der Niere, Halle 1877, имъ опубликована статья „О дѣйствіи антипирина при лихорадочныхъ заболѣваніяхъ у дѣтей“ (Врачъ 1884 г.).